

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

I N F O R M A T I O N S H E E T

Applicant: OKADA, Tatsuhiro
 ISHIMARU, Shin-ya
 OGURO, Keisuke
 ISHIDA, Masayoshi
 YOSHITAKE, Masaru

Application No.:

Filed: March 1, 2002

For: FUEL CELL

Priority Claimed Under 35 U.S.C. 119 and/or 120:

| COUNTRY | DATE | NUMBER |
|---------|----------|------------|
| JAPAN | 03/02/01 | 2001-58277 |

Send Correspondence to: BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP
 P. O. Box 747
 Falls Church, Virginia 22040-0747
 (703) 205-8000

The above information is submitted to advise the USPTO of all relevant facts in connection with the present application. A timely executed Declaration in accordance with 37 CFR 1.64 will follow.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By 
for MARC S. WEINER
Reg. No. 32,181
P. O. Box 747
Falls Church, VA 22040-0747

/sll

(703) 205-8000

日本国特許庁

JAPAN PATENT OFFICE

T. OKADA et al.
10/085,052 filed 3/1/02
Birch, Stewart, Kalasek +
Birch LLP
703/205-8000
234-4422 P

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 3月 2日

出願番号

Application Number:

特願2001-058277

[ST.10/C]:

[JP2001-058277]

出願人

Applicant(s):

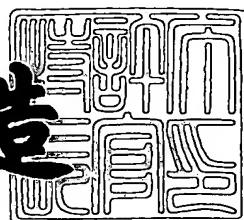
独立行政法人産業技術総合研究所

RECEIVED
AUG 22 2003
TC 1700

2002年 4月 16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2002-3027554

【書類名】 特許願

【整理番号】 11801338

【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市東1-1 経済産業省産業技術総合研究所物質工学工業技術研究所内

【氏名】 岡田 達弘

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学機能工学系内

【氏名】 石丸 真也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府池田市緑ヶ丘1-8-31 経済産業省産業技術総合研究所大阪工業技術研究所内

【氏名】 小黒 啓介

【発明者】

【住所又は居所】 茨城県つくば市天王台1-1-1 筑波大学機能工学系内

【氏名】 石田 政義

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社中央研究所内

【氏名】 吉武 優

【特許出願人】

【識別番号】 301000011

【氏名又は名称】 経済産業省産業技術総合研究所長 日下 一正

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1
【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 小型燃料電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 チューブ状高分子電解質膜の内外側面のうち一方側面に燃料極を、他方側面に空気極を設けたことを特徴とする小型燃料電池。

【請求項2】 前記燃料極および空気極が、触媒を炭素粒子材料の表面に微粒子状で分散担持させたものであることを特徴とする請求項1に記載の小型燃料電池。

【請求項3】 チューブ状高分子電解質膜の表面に触媒層を析出または塗布したものであることを特徴とする請求項1に記載の小型燃料電池。

【請求項4】 燃料はチューブ状高分子電解質膜面の燃料極に、酸化剤はチューブ状高分子電解質膜面の空気極にそれぞれ接触させることを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の小型燃料電池。

【請求項5】 携帯用機器の電源として利用することを特徴とする請求項1～4のいずれか1項に記載の小型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、高分子電解質を用いる低温型燃料電池に係るもので、さらには、可搬用の小型の燃料電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池には、固体高分子型、アルカリ型、リン酸型、直接型メタノール燃料電池等のような作動温度が300°C以下の低温型燃料電池があり、その中で、特に固体高分子型燃料電池、直接型メタノール燃料電池のように高分子膜を電解質とするものは、電解質が液体でないことにより数々のメリットを有している。例えば、燃料ガスおよび酸化剤ガス（空気あるいは酸素）間で差圧が生じても何ら問題なく運転でき、電解質膜の厚さを数10マイクロメーター以下にすることによって出力の向上とコンパクト性、スタッキング性を同時に実現でき、また始動性、負荷応答性に優れるなど、将来の電気自動車や家庭用据え置き電源などへの応用が最近注目されている。

更に、上記の応用分野以外にも、携帯機器や可搬型電源など小型電池としての応用が期待されてきている。2次電池に比べると、燃料電池は燃料が供給されれば瞬時に電力を得ることができるので、充電に要する時間を短縮できるとともに、コスト面でも充分競合できるものである。

【0003】

これまでの燃料電池の構成は、電解質（平面状板または平膜）の両側にそれぞれ燃料極、空気極（酸素極）となる触媒層を配置し、更に燃料ガスおよび空気（酸素ガス）の流れる流路を形成した、炭素あるいは金属製のセパレータ材料で挟み込むことによって、単セルと呼ばれるユニットを作製する。セルとセルの間にセパレータがはさまれ、セルを積層した時に燃料極に入る水素と空気極に入る

空気とが混合するのを防ぐ役割を果たすと共に、二つのセルを直列につなぐための電子導電体の役割も果たすものである。このような単セルを必要な数だけ重ね合わせることによって燃料電池スタックを組み立て、更に燃料及び酸化剤ガスを供給する装置及び制御装置等と一体化して燃料電池とし、これにより発電を行うものである。

【0004】

しかしながら、このような平面型燃料電池構成では、大面積の電極（燃料極、空気極）を幾枚も重ねるという設計に適してはいても、小型化という要請には答えることができず、大きな欠点となっている。

最近、平面型の単セルのみを並列に並べるという設計も提案されており、このような場合小型チップを作成することが容易で、電池を組み込む小型機器の形状によってはメリットを有することもあるが、種々の小型機器の形状に柔軟に対応できるとは言い難い。特に、燃料極をどのようにシールし燃料の漏れを防ぐかといった課題が残されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このような事情に鑑み、小型携帯機器への適用が可能である小型燃料電池を提供しようとするものであり、小型燃料電池を構成するに際し、燃料極の気密性が容易に保持でき、また触媒担持性も良く、スタックを組み立てるに当たってもその形状に柔軟性があり、生産性に優れた小型燃料電池を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、従来平板型で積層されていた高分子電解質膜をチューブ状（中空）に形成して使用し、チューブの内側面および外側面に触媒層を設けそれぞれ燃料極および空気極とすることによって上記の課題が一挙に解決できるものであることを見出した。

また、チューブ状に形成すれば、チューブ状電解質膜を細くすることによって小型化に対応できるのみならず、チューブの長さや膜の厚さを適宜設計することにより、さらにユニットを適宜接続することにより種々の出力に対応した電池を得ることができる。チューブの内側部は気密性に優れているので、特に燃料極を構成するのに適している。更にチューブ状（中空）の高分子電解質膜は形状柔軟性に優れているのみならず強度も保てるため、燃料電池の設計で問題となるスタック材料の問題も解決できる。

すなわち、本発明は、

- (1) チューブ状高分子電解質膜の内外側面のうち一方側面に燃料極を、他方側面に空気極を設けたことを特徴とする小型燃料電池、
- (2) 前記燃料極および空気極が、触媒を炭素粒子材料の表面に微粒子状で分散担持させたものであることを特徴とする(1)項に記載の小型燃料電池、
- (3) チューブ状高分子電解質膜の表面に触媒層を析出または塗布したものをあることを特徴とする(1)項に記載の小型燃料電池、
- (4) 燃料はチューブ状高分子電解質膜面の燃料極に、酸化剤はチューブ状高分子電解質膜面の空気極にそれぞれ接触させることを特徴とする(1)～(3)項

のいずれか1つに記載の小型燃料電池、および、

(5) 携帯用機器の電源として利用することを特徴とする(1)～(4)項のいずれか1つに記載の小型燃料電池、

を提供するものである。

【0007】

【発明の実施の形態】

本発明の一実施の形態について、小型燃料電池の具体的な構成を図面にしたがって説明する。

図1は本発明を具体化したもので、液体状のメタノールを改質器を経ないで燃料極に取り込み燃料とした直接型メタノール燃料電池を構成した一実施形態である。

1はパーカルオロスルfonyl酸系の高分子電解質でできたチューブ状膜であり、内側には白金・ルテニウム合金(原子組成50:50)を担持した炭素粒子2が充填してある。また、ここには1.0M硫酸と3Mメタノール溶液が満たされている。これによって、チューブ状膜の内側は燃料極を構成する。チューブ状膜の外側面には白金粒子3が化学メッキ法により析出固定されて空気極(酸素極)を構成し、外部の空気に接するようとする。4および5はそれぞれチューブの内側、および外側の触媒層に接続された外部端子であり、燃料電池の出力端子に相当する。燃料電池のユニットをいくつか直列に接続する必要のある場合には、端子4および5同士を次々に接続することで解決できる。

【0008】

図2はチューブ内部をガス状の燃料、例えば水素、メタノールガスなどとするときに適した燃料電池の構成である。11はパーフルオロスルフロン酸系の高分子電解質でできたチューブ状膜であり、その内側面には白金粒子が化学メッキ法で析出固定されているか、または白金を担持したカーボン粒子が塗布されている白金粒子層12がある。チューブの内側には水素ガスまたはメタノールガスが導入され、12は燃料極の触媒となる。チューブの外側面には白金粒子13が化学メッキ法により析出固定されており、外部の空気に接することによって空気極を構成する。その他は図1におけると同様である。

【0009】

燃料極および空気極の触媒としては、白金、ロジウム、パラジウム、ルテニウムおよびイリジウム等の白金族金属が好ましく、これらの金属の少なくとも一つが高分子膜の内側表面および外側表面に化学めっき法で析出固定される。これらの触媒は金属粉を膜面に塗布または圧着して固定することもできる。また、触媒金属は、炭素粒子の表面に微粒子状に分散し、その触媒担持炭素粒子をチューブ状膜の内外側面に固定する方法もある。さらに、前記したように、触媒担持炭素粒子をチューブ状膜の内側に充填することもできる。

燃料極および空気極は、チューブ状膜の内外側面どちらに設けてもよいが、内側面を燃料極に、外側面を空気極とするのが好ましい。

【0010】

このように、燃料極および空気極の触媒の種類と担持量、触媒の担持法については、固体高分子型燃料電池を構成するに際し従来から用いられている技術、および固体高分子膜を用いた水電解法における電極を構成するに際し従来から用い

られている技術（例えば、竹中、鳥飼、特開昭55-38934号公報参照）をそのまま採用することができる。

【0011】

また、使用する電解質膜材料は、上述のパーカロロスルフオニ酸系の高分子電解質膜に限る必要はなく、パーカロカルボン酸系膜、スチレンビニルベンゼン系膜、4級アンモニウム系アニオン交換膜などを適宜選択することができる。

更に、電解質膜として、例えばベンズイミダゾール系ポリマーにリン酸を配位させたものや、ポリアクリル酸に濃厚水酸化カリウム濃液を含浸させた膜も有効である。そのような場合には、リン酸型、アルカリ型などの作動温度が約300℃以下の低温型燃料電池に対しても、チューブ状電解質を用いることにより燃料極と酸素極を遮断し、小型化を可能とした燃料電池を構成することができる。

チューブ状高分子電解質膜の太さ、長さ、および肉厚は燃料電池に必要な出力、適用する機器等に応じて適宜設定できるが、その範囲はチューブの内径0.2~10mm、外径0.5~12mm、長さ20~1000mmであり、好ましくは内径0.3~5mm、外径0.5~7mm、長さ30~500mmである。

【0012】

燃料は、気体または液体状態でチューブ状高分子電解質膜内側または外側の燃料極と接触させるものであるが、これらは継続的に送給することもできるが、その燃料極側空間に充填しておいてもよい。酸化剤はチューブ状高分子電解質膜の空気極側を通し空気極と接触させる。電解質がチューブ状膜であるため、チューブの内側部は気密であり漏れはなく、特別な流路やセパレータなどを用いなくても燃料と酸化剤との混合のおそれがない。また、チューブ状膜が差圧に耐えるた

めガス圧の制御や加圧を容易に行うことができる。

そして、本発明の小型燃料電池は、出力密度が高く、作動温度が100°C以下と低いことから長期的な耐久性が期待でき、取り扱いが容易であることから、電話機、ビデオカメラ、ノート型パソコンなどの携帯機器や可搬型の電源として利用することができる。

なお、本発明ではチューブ状（中空）高分子電解質膜を用いて燃料電池を構成することに特徴があり、上記図1及び図2に示した構成法はその一例であり、触媒の選択、触媒層の形成法、燃料の選択、燃料及び空気の供給方法など燃料電池の設計面に関してはこれらに制限されることはない。

【0013】

【実施例】

実施例1

次に、本発明の実施例を図面を参照してさらに詳細に説明する。

図1に示した設計に従って、内径0.3mm、外径0.5mm、長さ60mmのチューブ状フレミオン（旭硝子（株）製商品名）電解質膜の内部に0.1Mの水素化ホウ素ナトリウムと1M水酸化ナトリウム混合溶液を入れ、チューブの外面側に0.1Mの塩化白金酸水溶液を接触させることによって、化学メッキ法でチューブの外面に白金の析出層を形成させた。この後チューブ全体を硫酸溶液で洗浄し、余分な未反応物を取り除くとともに電解質膜を酸性型とした。次にチューブの内側に白金・ルテニウム合金（原子組成50:50）を45質量%担持したカーボン粒子および1M硫酸と3

Mメタノール混合溶液を懸濁状態にした混合物を注射器を用いて注入した。この注射器の先端をそのまま燃料極である内部触媒層の接続端子にし、一方外側に形成させた白金析出物層を空気極として端子を接続することにより、直接型メタノール燃料電池の単セルを構成した。得られた単セルの電流-電位特性を図3 (a) に、電流-出力特性を図3 (b) に示す。

【0014】

実施例2

図1に示した設計に従って、内径0.3mm、外径0.5mm、長さ60mmのチューブ状フレミオン電解質膜の内部に0.1Mの水素化ホウ素ナトリウムと1M水酸化ナトリウム混合溶液を入れ、チューブの外面側に0.1

Mの塩化白金酸水溶液を接触させることによって、化学メッキ法でチューブの外

面に白金の析出層を形成させた。この後チューブ全体を硫酸溶液で洗浄し、余分な未反応物を取り除くとともに電解質膜を酸性型とした。次にチューブの内側に白金を20質量%担持したカーボン粒子および3M水酸化カリウムと3

Mメタノール混合溶液を懸濁状態にした混合物を注射器を用いて注入した。この注射器の先端をそのまま燃料極である内部触媒層の接続端子にし、一方外側に形成させた白金析出物層を空気極として端子を接続することにより、直接型メタノール燃料電池の単セルを構成した。その得られた電流-電位特性を図4 (a) に、電流-出力特性を4図 (b) に示す。

【0015】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、チューブ状高分子電解質膜を用いるこ

とにより、適用する機器に従属する形状に形成することができ、極めて柔軟性に富んだ小型化が容易な軽量の低温型燃料電池を容易に構成できる。そして、燃料極をチューブの内側に形成したので、燃料の注入が容易であり、燃料のリークを起こすことではなく、シール材料の選択などの面倒な問題は生じない。

また、触媒の担持法や電極面積などを電池の適用部分に応じて容易に設計変更できる。燃料電池全体を小型なものにでき、また、安価で大量生産が可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a) は本発明の液体燃料を用いた燃料電池の構成図であり、(b) はそのI-I線の切断面拡大図である。

【図2】

(a) は本発明の気体燃料を用いた燃料電池の構成図であり、(b) はそのII-II線の切断面拡大図である。

【図3】

(a) は本発明のメタノール燃料を用いた燃料電池の電流-電位特性を示す図であり、(b) はその電流-出力特性を示す図である。

【図4】

(a) は本発明のメタノール燃料を用いた燃料電池の電流-電位特性を示す図

であり、(b)はその電流-出力特性を示す図である。

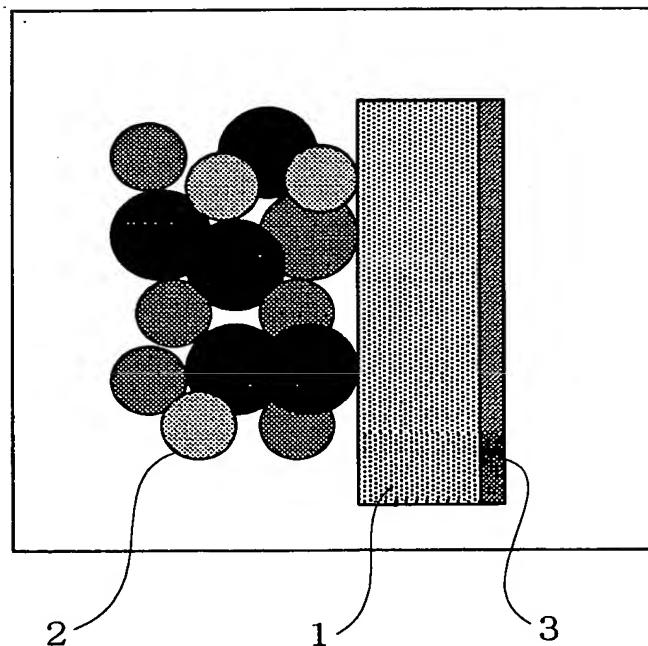
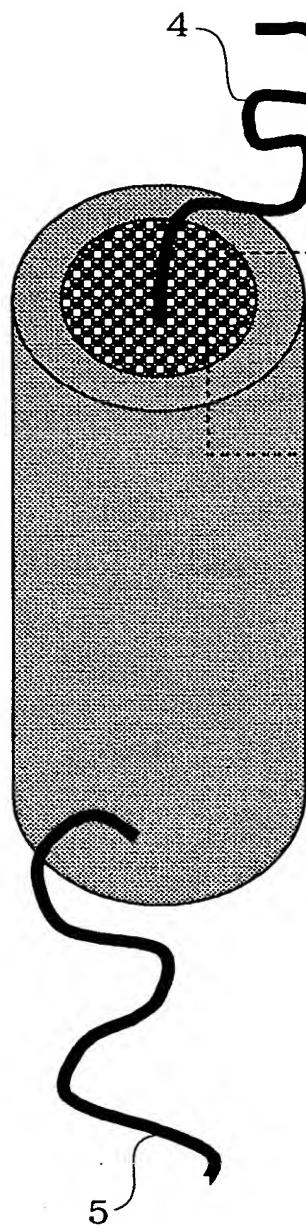
【符号の説明】

- 1 高分子電解質でできたチューブ状膜
- 2 白金・ルテニウム合金を担持したカーボン粒子層
- 3 化学メッキ法により析出固定された白金粒子層
- 4 チューブの内側に接続された外部端子
- 5 チューブの外側に接続された外部端子

- 1.1 高分子電解質でできたチューブ状膜
- 1.2 白金を担持したカーボン粒子を塗布された、または化学メッキ法により析出固定された白金粒子層
- 1.3 化学メッキ法により析出固定された白金粒子層
- 1.4 チューブの内側に接続された外部端子
- 1.5 チューブの外側に接続された外部端子

【書類名】 図面

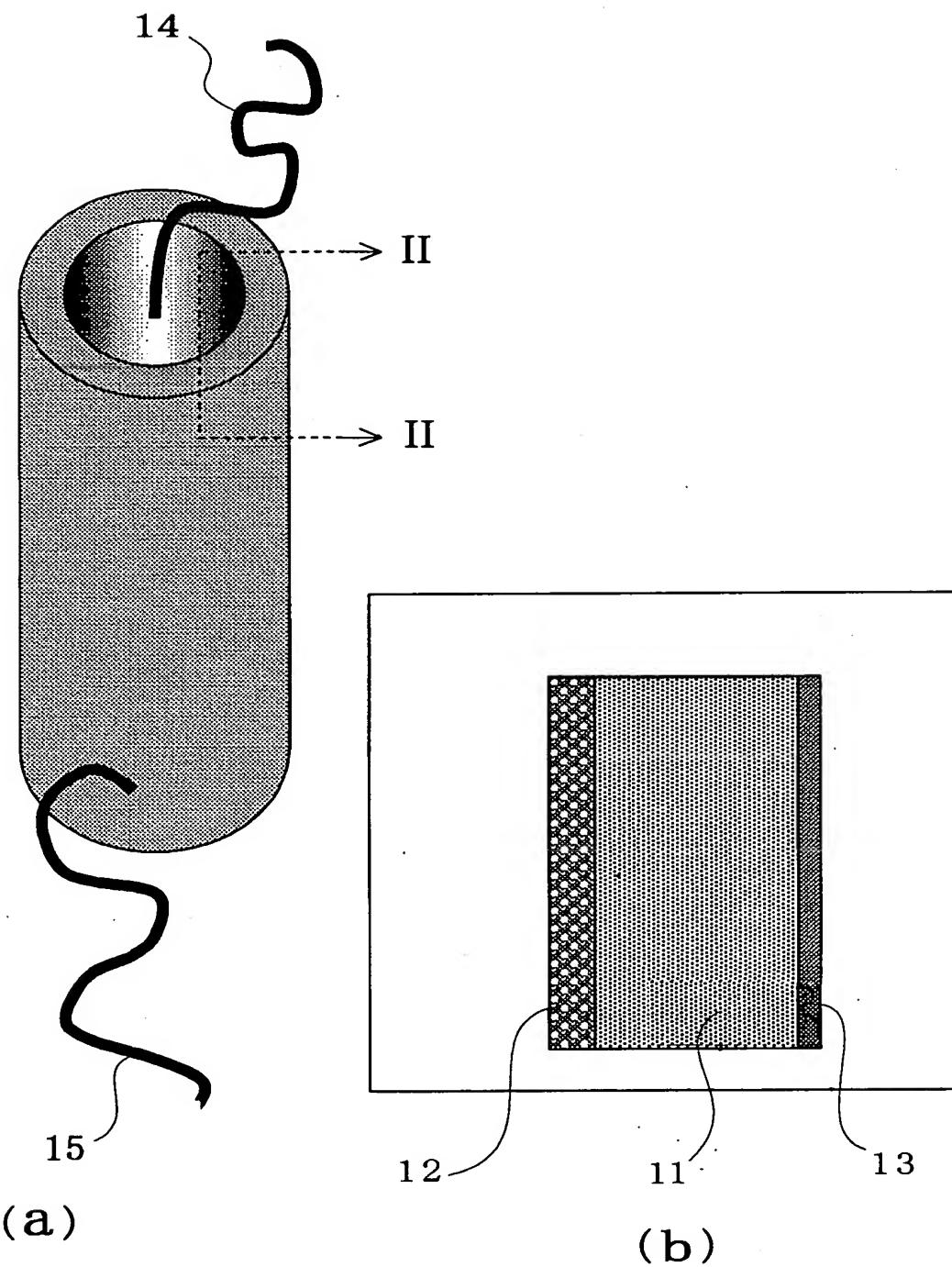
【図1】



(a)

(b)

【図2】

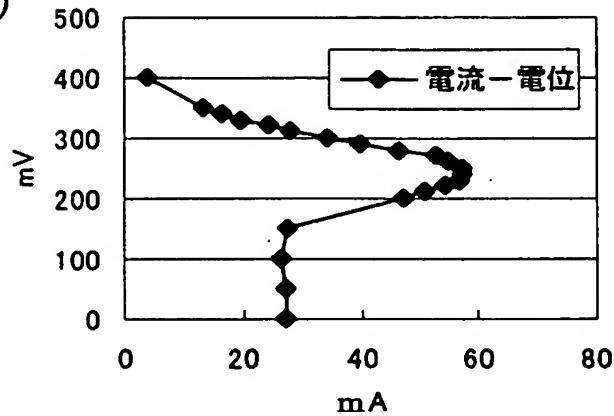


(a)

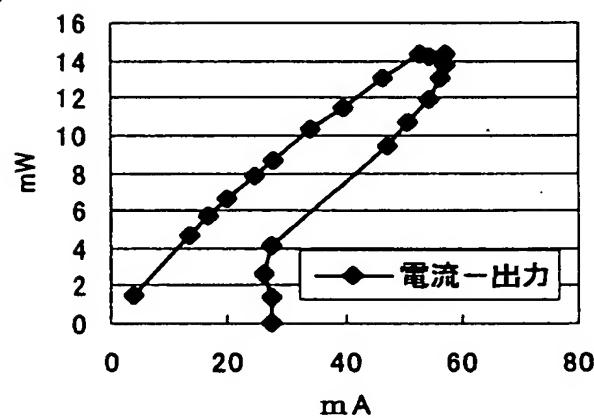
(b)

【図3】

(a)

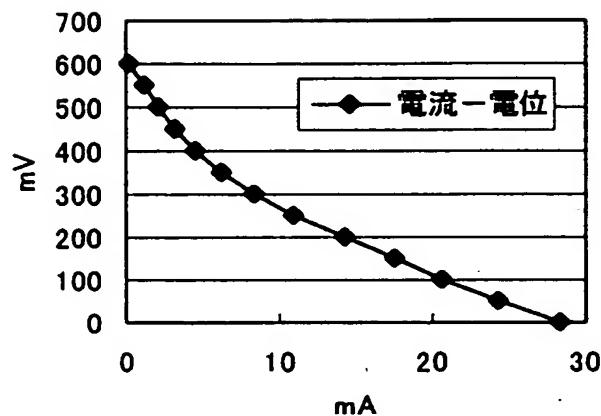


(b)

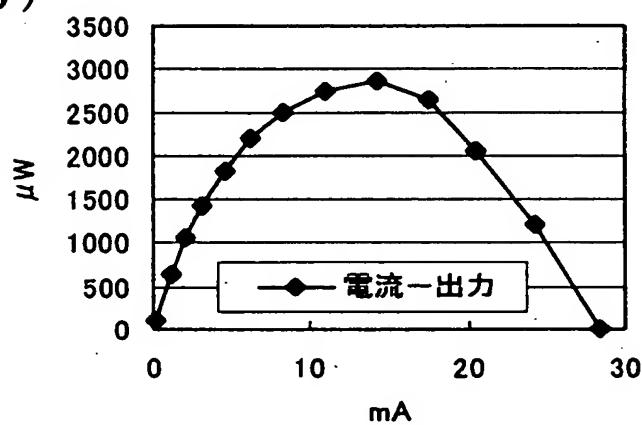


【図4】

(a)



(b)



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 小型携帯機器への適用が可能で、燃料極の気密性が容易に保持でき、また触媒担持性も良く、スタッツを組み立てるに当たってもその形状に柔軟性があり、生産性に優れた小型燃料電池を提供する。

【解決手段】 電解質として高分子電解質膜を採用し、その高分子電解質膜をチューブ状に形成し、その内側面に燃料極を、そしてその外側表面に空気極を設けたことを特徴とする小型燃料電池。

【選択図】 図1

認定・付加情報

| | |
|---------|---------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-058277 |
| 受付番号 | 50100298164 |
| 書類名 | 特許願 |
| 担当官 | 松田 伊都子 8901 |
| 作成日 | 平成13年 3月 8日 |

＜認定情報・付加情報＞

| | |
|----------|-------------------|
| 【提出日】 | 平成13年 3月 2日 |
| 【特許出願人】 | 申請人 |
| 【識別番号】 | 301000011 |
| 【住所又は居所】 | 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号 |
| 【氏名又は名称】 | 経済産業省産業技術総合研究所長 |

次頁無

【書類名】 出願人名義変更届（一般承継）

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2001- 58277

【承継人】

【識別番号】 301021533

【氏名又は名称】 独立行政法人産業技術総合研究所

【代表者】 吉川 弘之

【連絡先】 部署名 独立行政法人産業技術総合研究所

知的財産部知的財産管理室

担当者 長山 隆久

電話番号 0298-61-3282

【提出物件の目録】

【物件名】 権利の承継を証明する書面 1

【援用の表示】 平成6年特許願第39472号

【プルーフの要否】 要

認定・付加情報

| | |
|---------|----------------|
| 特許出願の番号 | 特願2001-058277 |
| 受付番号 | 50101413336 |
| 書類名 | 出願人名義変更届（一般承継） |
| 担当官 | 松田 伊都子 8901 |
| 作成日 | 平成13年10月12日 |

＜認定情報・付加情報＞

【提出日】 平成13年 9月26日

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [301000011]

1. 変更年月日 2001年 1月 4日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1丁目3番1号

氏 名 経済産業省産業技術総合研究所長

出願人履歴情報

識別番号 [301021533]

1. 変更年月日 2001年 4月 2日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都千代田区霞が関1-3-1

氏 名 独立行政法人産業技術総合研究所